

PATENT ABSTRACTS OF JAPAN

(11)Publication number : **11-290878**

(43)Date of publication of application : **26.10.1999**

(51)Int.Cl.

C02F 1/78
C02F 1/00
C02F 1/42
C02F 1/72

(21)Application number : **10-231419**

(71)Applicant : **JAPAN ORGANO CO LTD**

(22)Date of filing : **18.08.1998**

(72)Inventor : **YO SATOSHI**

(30)Priority

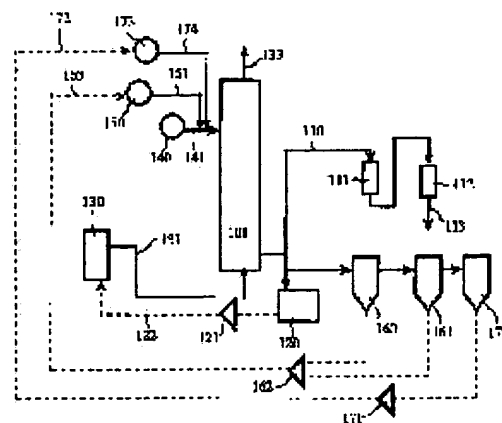
Priority number : **10 48580** Priority date : **16.02.1998** Priority country : **JP**

(54) CONTROL METHOD FOR REMOVING TOC COMPONENT

(57)Abstract:

PROBLEM TO BE SOLVED: To efficiently remove a TOC component from TOC component- containing water while holding a desired ratio of ozone and hydrogen peroxide.

SOLUTION: Ozone supply amt. is desirably controlled so as to cooperate with the TOC value of TOC component-containing water or treated water thereof and, by the monitoring of the treated water with an ORP monitor 160, a dissolved ozone monitor 167 or a hydrogen peroxide monitor (pref., ORP monitor), the supply amt. of hydrogen peroxide is controlled to supply ozone and hydrogen peroxide to the above-mentioned TOC component-containing water and the TOC component is oxidized and removed by hydroxyl free radicals generated from ozone and hydrogen peroxide to obtain treated water. The treated water is further treated by an ion removing device and residual org. acid components or the like are removed to produce pure water. For example, it is desirable to supply hydrogen peroxide so that ORP of treated water becomes 200-900 mV.



LEGAL STATUS

[Date of request for examination]

14.03.2003

[Date of sending the examiner's decision of rejection]

[Kind of final disposal of application other than the
examiner's decision of rejection or application
converted registration]

[Date of final disposal for application]

[Patent number]

[Date of registration]

[Number of appeal against examiner's decision of
rejection]

[Date of requesting appeal against examiner's
decision of rejection]

[Date of extinction of right]

Copyright (C); 1998,2003 Japan Patent Office

(19)日本国特許庁 (J P)

(12) 公 開 特 許 公 報 (A)

(11)特許出願公開番号

特開平11-290878

(43)公開日 平成11年(1999)10月26日

(51)Int.Cl.⁶

識別記号

F I

C 0 2 F 1/78
1/00
1/42
1/72

C 0 2 F 1/78
1/00 T
1/42 B
1/72 Z

審査請求 未請求 請求項の数5 O L (全 11 頁)

(21)出願番号 特願平10-231419

(22)出願日 平成10年(1998)8月18日

(31)優先権主張番号 特願平10-48580

(32)優先日 平10(1998)2月16日

(33)優先権主張国 日本 (J P)

(71)出願人 000004400

オルガノ株式会社

東京都江東区新砂1丁目2番8号

(72)発明者 楊 敏

東京都江東区新砂1丁目2番8号 オルガ
ノ株式会社内

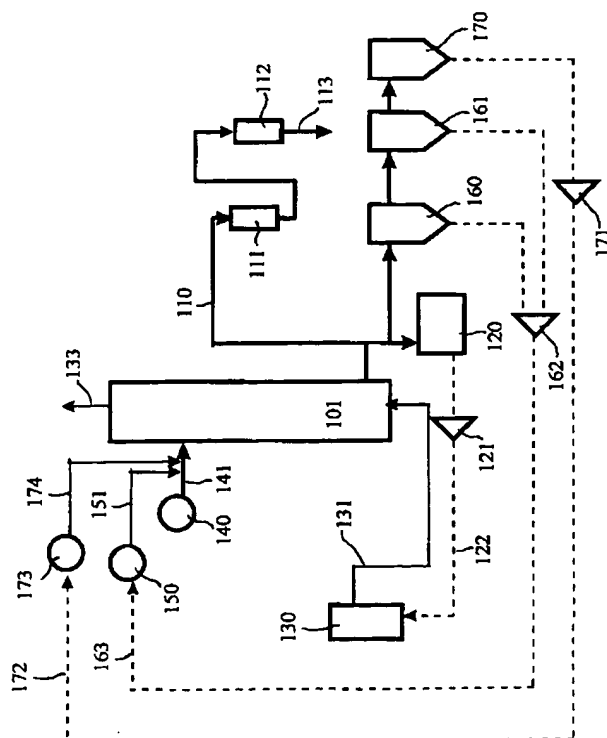
(74)代理人 弁理士 三浦 進二

(54)【発明の名称】 TOC成分除去の制御方法

(57)【要約】 (修正有)

【課題】 オゾンと過酸化水素の所望の比率を維持しつつTOC成分含有水からTOC成分の効率的な除去を可能とする。

【解決手段】 望ましくはTOC成分含有水又はその処理水のTOC値に連動する様にオゾン供給量を制御すると共に、ORPモニター、溶存オゾンモニター又は過酸化水素モニター（好ましくはORPモニター）による上記処理水の監視（モニタリング）により過酸化水素供給量を制御して、オゾンと過酸化水素を上記TOC成分含有水に供給し、オゾンと過酸化水素から発生するヒドロキシルラジカルでTOC成分を酸化分解、除去して、処理水を得る。この処理水を更にイオン除去装置で処理し、残留有機酸成分等を除去して純水を製造できる。例えば、処理水のORPが200～900mVとなる様に過酸化水素を供給するのが望ましい。



(51) Int.Cl.⁶

識別記号

F I

C 0 2 F 1/78
1/00
1/42
1/72

C 0 2 F 1/78
1/00
1/42
1/72

T
B
Z

審査請求 未請求 請求項の数 5 O L (全 11 頁)

(21) 出願番号 特願平10-231419

(22) 出願日 平成10年(1998)8月18日

(31) 優先権主張番号 特願平10-48580

(32) 優先日 平10(1998)2月16日

(33) 優先権主張国 日本 (J P)

(71) 出願人 000004400

オルガノ株式会社

東京都江東区新砂1丁目2番8号

(72) 発明者 楊 敏

東京都江東区新砂1丁目2番8号 オルガ
ノ株式会社内

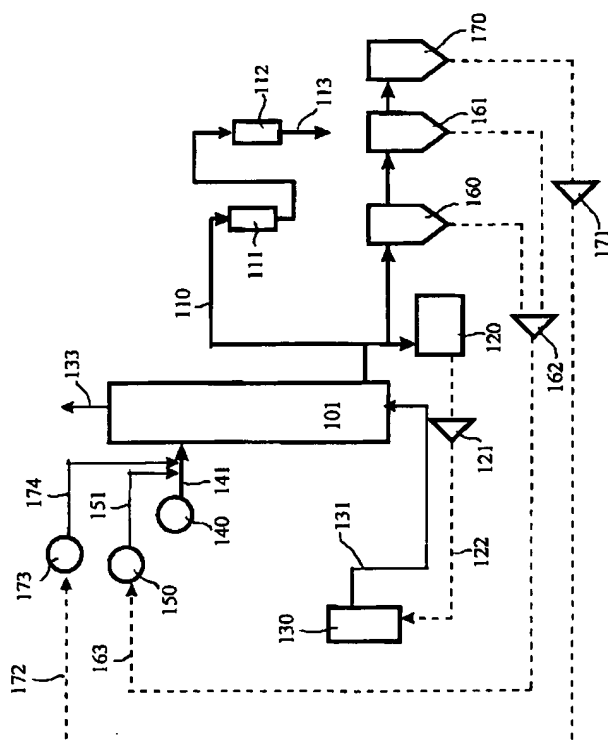
(74) 代理人 弁理士 三浦 進二

(54) 【発明の名称】 TOC成分除去の制御方法

(57) 【要約】 (修正有)

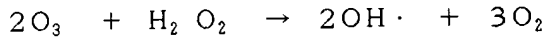
【課題】 オゾンと過酸化水素の所望の比率を維持しつつTOC成分含有水からTOC成分の効率的な除去を可能とする。

【解決手段】 望ましくはTOC成分含有水又はその処理水のTOC値に連動する様にオゾン供給量を制御すると共に、ORPモニター、溶存オゾンモニター又は過酸化水素モニター（好ましくはORPモニター）による上記処理水の監視（モニタリング）により過酸化水素供給量を制御して、オゾンと過酸化水素を上記TOC成分含有水に供給し、オゾンと過酸化水素から発生するヒドロキシルラジカルでTOC成分を酸化分解、除去して、処理水を得る。この処理水を更にイオン除去装置で処理し、残留有機酸成分等を除去して純水を製造できる。例えば、処理水のORPが200～900mVとなる様に過酸化水素を供給するのが望ましい。

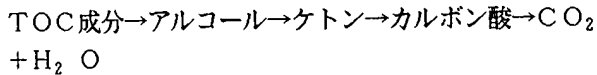


解、上水や工業用水等の原水中の微量有機物の分解、使用済（超）純水からの微量の有機物の分解除去などの目的で広く用いられている。

【0006】一般的に、オゾン／過酸化水素法によるTOC成分含有水の処理に当たって、先ず、下記の反応式に従って、オゾンと過酸化水素との反応によりヒドロキシルラジカルが生じる。



【0007】このようにして生じたヒドロキシルラジカル（OH・）により有機物質であるTOC成分の分解は、下記のように進行すると言われている。



上記の各段階でヒドロキシルラジカル（OH・）が反応に関与しているが、勿論、TOC成分が元々アルコールである場合はケトンへの転化から始まり、TOC成分が元々ケトンである場合はカルボン酸への転化から始まり、TOC成分が元々カルボン酸である場合はCO₂ + H₂Oへの転化へと進む。

【0008】詰まり、オゾンは酸化剤であり、過酸化水素の役割はオゾンと反応してヒドロキシルラジカル（OH・）を形成することである。従って、TOC成分の分解の効率、オゾンの供給量だけでなく、過酸化水素とオゾンの比率にも関係している。

【0009】TOC成分含有水からのTOC成分除去の殆どの場合、ヒドロキシルラジカル発生量の制御が行われていないため、安全サイドで装置を運転され、そのため、ヒドロキシルラジカルは常に過剰量となる。また、上述のようにイオン除去機構を設ける場合には、これから得られる処理水のTOC値（TOC濃度）により、ヒドロキシルラジカル発生量をフィードバック制御しようとすると、タイムラグが長くなるのは避けられず、イオン除去機構の前段の残存酸化剤分解工程（例えば、活性炭接触工程）においてTOC成分が吸着又は放出されたりして、安定な制御を確保し難く、また、該処理水のTOC値が非常に低いため、充分な制御幅を確保し難い。そこで、原水のTOC値によるフィードフォワード制御かヒドロキシルラジカルによるTOC成分酸分解処理水のフィードバック制御を利用して、ヒドロキシルラジカル発生量の制御を行うのが望ましい。

【0010】ヒドロキシルラジカル発生反応に関与するオゾンの供給量の制御は、比較的簡単に行うことができ、原水又はヒドロキシルラジカルによる処理水のTOC濃度を測定し、測定位置（原水又は処理水）に応じてフィードフォワード制御方式又はフィードバック制御方式で行えば良いが、過酸化水素の供給量の制御については確立された方法が無い。一般的に、過酸化水素の最適供給量は、オゾン供給量と化学量論的關係であり、理論量、即ち、過酸化水素／オゾンの重量比が0.354／1となるような量であると言われている。また、反応時

のpHは、一般的に、中性付近であれば良いと言われている。

【0011】また、被処理水である原水中のTOC濃度が高い場合や排ガス中に残留するオゾンを再利用する場合などに、被処理水をオゾン／過酸化水素法で2回以上処理することも提案されている。また、使用済（超）純水から（超）純水を回収する場合に、オゾン／過酸化水素法でTOC成分を分解した後、イオン除去機構により分解処理水中のイオン成分を除去することが行われている。

【0012】

【発明が解決しようとする課題】上述の様にオゾン／過酸化水素法は最も実用的なTOC成分除去処理方法であるが、オゾン／過酸化水素法において、オゾンと過酸化水素との反応で生成したヒドロキシルラジカルとTOC成分との反応以外に、オゾンとTOC成分との直接反応の可能性もあり、また、ヒドロキシルラジカルとオゾンとの反応や、ヒドロキシルラジカルと過酸化水素との反応もあり、過酸化水素の最適供給（添加）量は、必ずしもオゾンの供給量との関係で理論量になるとは限らない。また、過酸化水素供給量の制御手段についても、有効な制御手段が見出されていない。過酸化水素供給量をオゾン供給量に比例させて制御しようとしても、例えば、オゾン発生器に入力する入力信号値とオゾン発生器からのオゾンの出力（発生量）が非直線性であるために（即ち、通常、オゾン発生器は周波数制御であるが、入力量と実際に発生するオゾン量は比例せず、また、発生したオゾンが直ちに分解する分もある）、正確な制御が難しい。過酸化水素が不足すると、反応効率が悪くなり、オゾンを有効に利用できなくなる。一方、過酸化水素が過剰になると、生成したヒドロキシルラジカルが過剰の過酸化水素と反応して、無駄となる分が生じる。

【0013】従って、本発明は、過酸化水素供給量の有効な制御手段を提供し、オゾンと過酸化水素の所望の比率を維持しつつTOC成分含有水からTOC成分を効率的に除去することを可能とするTOC成分除去の制御方法を提供せんとするものである。

【0014】

【課題を解決するための手段】上記の問題点を解決するため、本発明者はモデルTOC成分としてイソプロピルアルコール（IPA）等を超純水に溶解したモデルTOC成分含有水（原水）を用いて種々の過酸化水素供給量とオゾン供給量（水中に吸収されたオゾン量）の比率でTOC成分の除去処理を行うと共に、処理水の溶存オゾン濃度、ORP（酸化還元電位、oxidation-reduction potential）、残留過酸化水素濃度をモニタリングしてグラフに表して見た結果、供給（添加）した過酸化水素／水中に吸収されたオゾンの重量比が0.15前後で変曲点が現れることを見出した。分解除去の対象物であるTOC成分の種類、処理温度、原水pH、水理学的滞留

時間等の諸条件により、このような変曲点の位置は多少前後するが、その変化は僅かなものであった。しかも、変曲点以降で上記重量比を大きくしていても、TOC成分の除去効率は殆ど変わらず、処理水のTOC濃度/原水のTOC濃度の比(TOC成分残留率を表す)と過酸化水素供給量/オゾン供給量比の関係を示すグラフにも変曲点が見ることが分かった。過酸化水素とオゾンの反応式から考えると、供給された過酸化水素と水中に吸収されたオゾンとが同一当量である時、ヒドロキシルラジカルの生成効率は最良となる筈であるが、実際には、TOC成分の原分子やその分解中間物等の一部がオゾン分子により直接的に酸化されることもあり得るために、このようなオゾン消費分に相当するだけ実際に必要となる過酸化水素量は化学量論的値(理論値、即ち、化学量論的過酸化水素/オゾン重量比=0.354)よりも少なくなる。詰まり、上記の重量比=0.15前後と化学量論的過酸化水素/オゾン重量比=0.354のギャップは、このことを示唆している。

【0015】即ち、本発明者は、処理水のTOC濃度/原水のTOC濃度の比と過酸化水素供給量/オゾン供給量比との関係を示すグラフの変曲点にほぼ相当する過酸化水素供給量/オゾン供給量比の位置にORP及び溶存オゾン濃度と過酸化水素供給量/オゾン供給量比の関係を示すグラフに変曲点があることを知見したのである。一方、処理水のORPや溶存オゾン濃度の場合に比べて、過酸化水素供給量/オゾン供給量比の変化に伴う処理水の過酸化水素濃度の変化はやや穏やかになるが、処理水中の残留過酸化水素が $100\mu\text{g/L}$ (リットル)~ $2000\mu\text{g/L}$ (ppb)にすれば、安定したTOC除去が行えることが分かった。

【0016】本発明は、上記のような知見に基づいて完成されたものである。即ち、本発明は、原水としてのTOC成分含有水に過酸化水素とオゾンを供給してTOC成分を分解して処理水を得るに当たり、ORPモニター(ORP計、ORPセンサー)、溶存オゾンモニター(溶存オゾン計、溶存オゾンセンサー)又は過酸化水素モニター(過酸化水素計、過酸化水素センサー)による前記処理水の監視(モニタリング)により過酸化水素の供給量を制御することを特徴とするTOC成分除去の制御方法を提供するものである。この場合、上記過酸化水素の供給量の制御に加えて、更に原水又は処理水のTOC濃度を測定し、前記原水又は前記処理水のTOC濃度の測定値と連動する様にオゾンの供給量を制御することが好ましい。なお、原水のTOC濃度の測定値と連動する様にオゾンの供給量を制御するフィードフォワード制御より、処理水のTOC濃度の測定値と連動する様にオゾンの供給量を制御するフィードバック制御の方が、分解除去対象物である原水中のTOC源(TOC成分としての有機物質の種類)の影響を受け難く、より正確である点から好ましく、また、場合によっては上記のフィー

ドフォワード制御とフィードバック制御を併用してもよい。

【0017】本発明の方法による過酸化水素供給量制御を更に具体的に説明すると、上述の実験結果に基づいて、過酸化水素供給量をORPモニターにより制御する場合、処理水のORPが 200mV ~ 900mV 、好ましくは 220mV ~ 850mV 、更に好ましくは 220mV ~ 400mV となるように過酸化水素を供給するのが望ましく、過酸化水素供給量を溶存オゾンモニターにより制御する場合、処理水の溶存オゾン濃度が $10\mu\text{g/L}$ ~ $2000\mu\text{g/L}$ (ppb)、好ましくは $50\mu\text{g/L}$ ~ $500\mu\text{g/L}$ となるように過酸化水素を供給するのが望ましく、また、過酸化水素供給量を過酸化水素モニターにより制御する場合、処理水の過酸化水素濃度が $100\mu\text{g/L}$ ~ $2000\mu\text{g/L}$ (ppb)、好ましくは $200\mu\text{g/L}$ ~ $1000\mu\text{g/L}$ となるように過酸化水素を供給するのが望ましい。

【0018】この様に、供給する過酸化水素と水中に吸収されたオゾンとの比率を変曲点前後の適切な範囲内に制御すると、TOC成分分解反応の良好な効率を確保できると共に、処理水中の残留過酸化水素の濃度も合理的な範囲内に納めることができる。オゾンに対する過酸化水素の添加率を各モニター値が上記の範囲内に入る程度に制御すれば、オゾンと過酸化水素の利用効率が実質的に最も良くなり、また、処理水中に残留する過酸化水素の濃度も少なく、水を回収する場合に過剰な残留過酸化水素による後段での高負荷等の悪影響も少なくなる。

【0019】本発明の方法によりTOC成分含有水を処理するに当たって、該TOC成分含有水のpH値を中性付近に保ちながら過酸化水素とオゾンを供給するのが好ましい。ここで、「中性付近」というのは、通常は6.0~8.0の範囲のpH値であり、好ましくは6.5~7.8の範囲のpH値である。一般的に、酸性側で処理すると、オゾン分子による反応が主体となり、反応速度が遅くなり、一方、アルカリ側で処理すると、ラジカルスカベンジャーの反応阻害作用が大きくなり、また、オゾンの自己分解が生じて、TOC成分との反応効率が悪くなる。

【0020】オゾンの発生方法としては、無声放電法、水電解法等の各種の方法を用いることができる。

【0021】また、本発明は、TOC成分含有水をオゾン/過酸化水素法により上述の様な制御で処理して得られる処理水をイオン除去装置により更に処理し、該処理水中の残留有機酸成分等のイオン成分を除去して純水を製造する方法をも提供する。

【0022】このようなイオン除去工程を行う場合、本発明のオゾン/過酸化水素法により得られる処理水は、残存する酸化剤が後段のイオン除去装置において用いるイオン交換樹脂や逆浸透膜等の材料の劣化を引き起こす悪影響を忌避するため、残存する酸化剤の除去をイオン

除去に先立って行うのが通常である。残存酸化剤の除去方法としては、活性炭処理、還元剤（例えば、亜硫酸ナトリウム）注入、紫外線照射、還元触媒（例えば、パラジウム系触媒）接触等の方法を挙げることができるが、活性炭処理が低コスト且つ装置的にも簡便で好ましい。

【0023】なお、本発明者の行った実験の結果によると、イオン除去工程から得られる処理水のTOC値を0.3mg/L以下、好ましくは0.2mg/L以下にすれば、上記イオン除去装置からの処理水である純水を超純水製造工程に送り、超純水を製造する場合、後段の超純水製造装置におけるUV（紫外線）酸化、RO処理（逆浸透膜処理）等によりTOC値を更に0.02mg/L以下にすることができる（特願平9-236492号）。

【0024】一般に、ヒドロキシルラジカルによるTOC成分の分解経路（一連の反応）は分解対象物質の種類により異なるが、殆どの有機物は最終段階においてプロピオン酸、酢酸、蟻酸等の低分子有機酸を経て二酸化炭素と水とに変化する。従って、原水（TOC成分含有水）のTOC値やTOC源（TOC成分としての有機物質の種類）が異なっても、ヒドロキシルラジカルによる酸化処理により殆どのTOC成分が少なくとも低分子有機酸にまで転化した段階では、二酸化炭素と水に転化した分は最早TOC成分では無いので、ヒドロキシルラジカルによる処理後の処理水中のTOC値はかなり狭い範囲に入る。オゾン／過酸化水素法による処理では、その処理水のTOC値範囲は凡そ0.5～2.5mg/Lになる。このようにして得られた処理水について更にイオン除去を行うと、イオン除去後の処理水中のTOC値は0.3mg/L以下、殆どの場合0.2mg/L以下となる。

【0025】なお、この場合、本発明の方法による上述の制御に加えて、イオン除去装置からの処理水のTOC値をモニタリング（監視）し、イオン除去後の処理水のTOC値が0.3mg/L以下となるようにヒドロキシルラジカル発生量を制御する操作を補助的に追加してもよく、これにより、イオン除去後の処理水のTOC値をより確実に0.3mg/L以下とすることができる。

【0026】一例を挙げて上述したように、本発明のオゾン／過酸化水素法により得られる処理水のTOC値は後段のイオン除去装置からの処理水のTOC値と一定の相関関係があるため、ヒドロキシルラジカル発生・処理装置（反応槽、リアクター）からの処理水のTOC値を所定値となるようにヒドロキシルラジカル発生量を制御すると、リアクターからの処理水のTOC値に相応したイオン除去装置からの処理水のTOC値が得られる。

【0027】半導体や液晶等関連電子部品製造工場においては、様々な目的で有機試薬〔例えば、イソプロピルアルコール（IPA）やジメチルスルホキシド（DMSO）等〕が用いられるが、例えば、ウェハ等の表面に残

留するこのような有機試薬が超純水で洗浄除去される。その結果としての有機物を含む使用済超純水の中でTOC濃度が比較的低いものは、通常、水回収処理に供される。例えば、使用済超純水中のTOC成分とイオン成分を除去して回収される水は超純水製造に用いられる。本発明のオゾン／過酸化水素法によるTOC成分除去の制御方法は、このような使用済超純水からのTOC成分除去に用いることができる。

【0028】勿論、超純水製造におけるTOC成分除去以外に、本発明の方法は、例えば、上水処理における微量有機汚染物の分解除去や各種排水や下水の高度処理などの目的にも適用することができる。このような場合には、特にイオン成分除去工程を行う必要の無い場合が多い。

【0029】即ち、本発明の方法においては、上述の様な使用済超純水、微量の有機汚染物（特に生物処理で分解が難しい有機汚染物）を含む上水や工業用水、工業排水やその処理水、下水処理水などを原水として用いることができる。

【0030】

【発明の実施の態様】以下、本発明の好ましい実施の形態を説明するが、本発明はこれらに限定されるものではない。

【0031】本発明の方法では、処理水の溶存オゾン濃度を測定し、利用することによって、供給過酸化水素量／水中に吸収されたオゾン量の比を確実に望ましい範囲内に制御することができる。溶存オゾンモニター（溶存オゾン計、溶存オゾンセンサー）としては、例えば、電極式でも紫外線（UV）吸収式でもよいが、水中に界面活性剤等の複雑な有機成分がある場合、UV吸収式では該有機成分による妨害が考えられるため、正確な測定を期するためには電極式の方が好ましい。

【0032】また、本発明の方法では、処理水のORPを測定し、利用することによって、過酸化水素供給量を制御することもできる。ORPの測定に用いるORPモニター（ORP計、ORPセンサー）として、例えば、殆どの市販のORPモニターは、複合式の白金・塩化銀電極を備えたものであるが、溶存オゾンモニターに比べて値段が安い利点がある。

【0033】また、本発明の方法では、処理水の過酸化水素濃度を測定し、利用することによって、過酸化水素供給量を制御することもできる。過酸化水素濃度を利用した制御の利点は、処理水中の過酸化水素濃度が常に測定されているため、後段に過酸化水素除去工程がある場合に便利であることである。過酸化水素濃度の測定は、例えば、特公昭56-54582号公報に記載のフェノールフタリン法を利用した自動過酸化水素モニター（過酸化水素計、過酸化水素センサー）を用いて行うことができる。

【0034】既述のように、オゾン／過酸化水素法は、

ラジカスカベンジャーからの影響が少なく、高いTOC濃度領域において比較的高い反応速度が得られ、経済性も良いため、優れたTOC成分除去方法であるが、特に低TOC濃度になると反応速度が低くなるので、原水のTOC負荷が高い場合には、大きなヒドロキシルラジカル発生・処理装置(反応槽、リアクター)を要し、また、この方法では過酸化水素含有水系へのオゾン吸収効率が比較的に悪く、後段の排オゾン処理工程(例えば、活性炭処理工程、金属触媒による分解工程又は紫外線照射工程)にも負担を掛ける。従って、例えば、原水のTOC負荷が高い場合に、次に述べる様な好ましい実施の形態(I)又は(II)を採用することもできる。

【0035】(I)本発明に従ったオゾン/過酸化水素法と反応速度の速い(1)アルカリ性条件下でのオゾン処理及び/又は(2)紫外線照射下でのオゾン処理とを組み合わせることができる。即ち、本発明に従ったオゾン/過酸化水素法によりTOC成分含有水を処理してTOC成分の大部分を分解する第一工程に続いて、第一工程で得られる処理水に対して更に(1)アルカリ性条件下でのオゾン処理及び/又は(2)紫外線照射下でのオゾン処理を行い残りのTOC成分の実質的に全てを少なくともイオン化する第二工程を行うようにしても良く、この様にすることにより、よりコンパクトな装置で合理的な処理コストで効果的なTOC成分除去を達成することができ、更に、必要に応じて第二工程におけるオゾンの一部としてオゾン/過酸化水素処理装置からの排オゾンガスをオゾン源として再利用して、オゾン利用率を向上させ、排オゾンガス処理系への負荷を軽減することもできる(特願平9-236493号)。この実施の形態の場合、本発明者の実験の結果によると、オゾン/過酸化水素法ではその処理水のTOC値が2.5mg/L(リットル)以下になると反応速度が著しく低くなることが分かっているので、オゾン/過酸化水素処理系からの処理水のTOC値の目標値を、例えば、1.0~3.0mg/L程度、好ましくは1.5~2.5mg/L程度と設定すればよい。なお、(1)アルカリ性条件下でのオゾン処理と(2)紫外線照射下でのオゾン処理を併用する場合は、2段に行えばよく、この場合の装置は2段に設ければよい。

【0036】(II)また、原水のTOC負荷が高い場合や排オゾンガス中のオゾンを再利用する場合に、最も実用的なオゾン/過酸化水素法によりTOC成分をヒドロキシルラジカルで分解処理するのに、オゾン/過酸化水素法による複数の反応槽を多段に設けても良い。この場合、過酸化水素とオゾンによりTOC成分を分解する複数の反応槽を多段に用い、望ましくは各反応槽へのオゾン供給量を順次減少し、全オゾン供給量を最終段の反応槽からの処理水の水質目標値により制御し、pH調整剤の供給量を第1段の反応槽での処理水のpH値により制御し、少なくとも第1段の反応槽への過酸化水素供給量

をORPモニター、溶存オゾンモニター又は過酸化水素モニター(特にORPモニター)による該反応槽での処理水の測定値により制御する方法を採用するのが好ましい。この方法は、pH調整剤の供給量を第1段の反応槽での処理水のpH値のみにより制御することに特徴がある。これは、1段の反応槽のみでTOC成分含有水を処理する場合、オゾン供給量制御、過酸化水素供給量制御及びpH調整剤供給量制御を各々実質的に最適に行うのは、これらの制御のための各パラメーターの合計数が少ないために比較的容易であるのに対し、オゾン/過酸化水素法による処理を複数段の反応槽で複数回行う場合は、個々のパラメーターについて処理回数分の制御を行うことにすると処理装置が複雑化し過ぎて実用化が難しくなるからであり、この場合における簡略なシステム制御法を様々な角度から検討した結果として得られた方法である。この点を以下に詳細に説明する。

【0037】ヒドロキシルラジカルの発生量は、オゾン供給量に依存するため、オゾン供給量の制御は最も重要である。制御のタイムラグを最少とする観点からは、最初の処理工程(即ち、第1段の反応槽)から得られた処理水の水質データによりオゾン供給量を制御する方が良いが、目標とすべき水質は最終反応槽からのオゾン/過酸化水素法の最終処理水の水質であるため、この最終処理水の水質目標値により全オゾン供給量を制御する。

【0038】この最終処理水の水質目標値は、処理の目的によって、TOC濃度(TOC値)、吸光度又は特定有機物質の濃度などの所望値とすることができる。例えば、処理の目的が原水中のフミン質(一TOC成分であり、着色した成分)の除去(脱色等)である場合、250~265nm(好ましくは254nm又は260nm)の波長のUV吸収における上記最終処理水の吸光度を測定すればよく、また、処理の目的が原水中の全有機物(全TOC成分)の除去である場合は、上記最終処理水のTOC濃度を測定すればよい。オゾン/過酸化水素法においては、上述した様に、反応過程において有機物は有機酸を生成しながら分解されていく。有機酸が生成すると、水中のアルカリ度成分を消費し、pHを低下させる。一方、有機酸が分解するとpHが上昇し、有機酸分解の生成物として二酸化炭素が生じるが、生成した二酸化炭素が水中で重炭酸イオン等として存在し、ヒドロキシルラジカルを消費するラジカスカベンジャーとして働く。

【0039】従って、原水を連続的に供給する一つの連続式反応槽で有機物を分解しようとする、全ての有機物が最終的には二酸化炭素と水に分解する方向に反応していくため、一つの連続式反応槽においてはラジカスカベンジャーとしての重炭酸イオン等が多く発生し、これがオゾンの有効利用率を低下させる。これに対し、反応槽を複数にすれば、少なくとも最終段の反応槽においてはラジカスカベンジャーの影響が少なくなるため、

トータルなオゾン利用率を上げることができる。

【0040】この実施の形態(II)においては、最初の第1段反応槽において多量の有機酸が発生し、それ以降の反応槽では有機酸の生成と共に有機酸の分解も同時に起こるため、pHの変動は少ない。従って、この実施の形態(II)に従い、第1段反応槽でのpHを処理効率の良いpH=6.0~8.0の中性領域に設定すれば、後段反応槽でのpHも実質的に中性領域に保たれるため、後段反応槽でpH調整を行う必要が無くなる。各段の反応槽に対するオゾン供給量を順次低減するのが望ましく、この様にすると、最初の第1段反応槽において可及的に多量の有機酸を発生させることができ、この第1段反応槽でpHを十分に調整しておけば、後段反応槽でのpHの変動が非常に少なく、また、第1段反応槽から生じる排オゾンガスを後段の反応槽に用いることもでき、排オゾンガスをより有効に利用できる点でも好都合である。本発明者による実施の形態(II)の実験の結果によれば、第1段反応槽で上記中性領域にpH調整剤によりpH調整すれば、第2段反応槽以降でpH調整しなくても上記中性領域のpHになることが確認された。

【0041】一方、各反応槽に供給する過酸化水素量は、それぞれのオゾン供給量に依存するため、各反応槽でのORPモニター、溶存オゾンモニター又は過酸化水素モニター(特にORPモニターが好ましい)による測定値によって制御するのが好ましい。しかし、第1段反応槽でのオゾン供給量が全オゾン供給量の大半を占める場合、制御系を簡素化するために、後段反応槽には過酸化水素を供給しない様にしたり、或いは、後段反応槽には単なる一定量の過酸化水素を供給する様にしても、

(各)後段反応槽へのオゾン供給量に比例する量の過酸化水素を(各)後段反応槽へ供給する様にしてもよい。

【0042】この実施の形態(II)では、第2段反応槽及び/又は存在すれば更に後段の反応槽に供給するオゾンの少なくとも一部として第1段反応槽に供給したオゾンガスの排オゾンガスを供給するのが、オゾン利用率を上げることができるので好ましい。一般的にオゾン吸収効率はオゾンガス供給量に大きく依存するが、反応槽が、例えば、水深3m以下の気泡塔である場合、オゾン含有ガス吹き込み速度10m/h前後ではオゾン吸収効率が70~80%になる。詰まり、20~30%のオゾンは利用されないまま排オゾンガスとして排出されることになる。従って、この排オゾンガスを第2段反応槽及び/又は存在すれば更に後段の反応槽に供給するオゾンの少なくとも一部として供給すれば、オゾン利用率を格段に向上させることができる。

【0043】また、本発明の方法により、過酸化水素とオゾンにより発生したヒドロキシルラジカルでの処理でTOC成分含有水からTOC成分を実質的に完全に除去するのではなく、生成した有機酸の中で二酸化炭素と水にまで分解されない分を若干残し、この有機酸残部を後

段に設けたイオン除去機構を用いて除去して、経済的に純水を製造することができるが、このようなイオン除去機構としては、例えば、イオン交換装置や逆浸透膜(RO)装置等のイオン除去装置を用いることができる。この場合に得られる純水は、超純水製造工程に送ることもできるし、また、このような手段を使用済(超)純水の回収に好適に用いることができる。また、このようにして有機酸残部を除去した処理水を、前述のヒドロキシルラジカルを発生する酸化手段の少なくとも一つで更に処理し、残留する有機酸以外のTOC成分を更に除去することも効果的である。

【0044】このようなTOC成分の分解により生成した有機酸の残部を除去するのにイオン交換装置を用いる場合、少なくとも陰イオン交換樹脂を用いる。残留有機酸を始めとする各種イオン成分を除いて純水を製造するには、陰イオン交換樹脂と陽イオン交換樹脂を併用するのが好ましく、これらの樹脂は、混床式、積層式、別塔式などの方式で用いることができる。なお、イオン交換樹脂の再生の時期の判断は、イオン交換装置から流出するイオン交換処理水の電気伝導率により行うことができる。

【0045】また、TOC成分の分解により生成した有機酸成分は、基本的に生物分解性が良いので、イオン交換樹脂の再生により生じる再生排水や逆浸透膜処理により生じる濃縮水(reject water)は、活性汚泥法などの生物処理方法に供し、有機酸成分を無機化(CO_2 、 H_2O の生成)することができる。

【0046】なお、本発明の方法は、上述した純水製造の場合に限らず、上水処理にも適用できるが、上水処理の場合、オゾン/過酸化水素処理装置の後段に、飲料水としての安全性確保(望ましくない副生成物の除去)及び残留酸化剤除去を目的として必ずと言っていいほど活性炭処理装置が設置される。従って、TOC成分の分解により生成した有機酸成分は、該活性炭処理装置内の活性炭の表面に着生した微生物によって容易に生物分解される。

【0047】次に、前述の本発明の好ましい実施の形態(II)を実施するためのTOC成分除去装置の一例を示すシステムフロー図である図4を参照しつつ、この実施の形態(II)を詳しく説明する。原水(TOC成分含有水)は、原水ライン205を経由して気泡塔式第一リアクター(反応槽)201に下向流方式で導入される。オゾン発生器230で発生したオゾン化ガスは、オゾン化ガスライン231を経由して第一リアクター201の下部から供給され、反応後、排オゾンガスライン233を経由して第二リアクター261に送られる。気泡塔式第一リアクター201の下部から得られた処理水は、第一リアクター処理水ライン202を経由して第二リアクター261に供給される。第一リアクター処理水ライン202の途中にpHモニター203、ORPモニター20

4がそれぞれ付設されている。一般に、このようなモニター類はリアクター本体に付設することもできるが、該モニター類のメンテナンスなどの観点から、処理水ラインに付設する方が便利である。

【0048】pHモニター203から得られた第一リアクター処理水のpH信号240はpHコントローラ（pH制御器）241に入力され、pHコントローラ241からの出力信号242はpH調整剤（普通はアルカリ剤）注入ポンプ243に送られ、処理水のpHが所定値となるように必要に応じてpH調整剤供給ライン244を経由して供給されるpH調整剤の供給速度を制御する。

【0049】一方、ORPモニター204からの第一リアクター処理水のORP信号250はORPコントローラ（ORP制御器）251に入力され、ORPコントローラ251からの出力信号252は過酸化水素供給ポンプ253に送られ、第一リアクター処理水のORPが所定値となるように過酸化水素供給ライン254を経由して供給される過酸化水素の供給速度を制御する。

【0050】オゾン／過酸化水素法において、実質的に最適な過酸化水素とオゾンの添加（供給）比率が存在する。下記の実施例において得られた図2と図3から分かるように、過酸化水素とオゾンの添加比率は処理水のORP値、残留過酸化水素濃度値及び残留オゾン濃度値に影響を与える。従って、処理水のORPを用いて過酸化水素供給量を制御することができる。勿論、ORPの代わりに処理水の残留過酸化水素濃度値又は残留オゾン濃度値を用いることもできるが、ORPの変曲点が最も顕著なことからORPモニターがこれらのモニター類の中で最も手頃な値段であることを考慮するとORPを用いる制御が望ましい。

【0051】一方、第二リアクター261において、第二リアクター処理水の一部が循環ポンプ262により循環ライン263を経由して循環され、循環ライン263の出口近辺に排オゾンガスを吸収するエジェクター265が取り付けられており、エジェクター265からの気液混合物が第二リアクター261に送られる。エジェクター（ejector）の代わりにブロアー（blower）やラインミキサー（in-linemixer）を使うこともできる。また、この実施の形態では第二リアクターで使用するオゾンガスは、その全部が第一リアクターからの排オゾンガスであるが、この一部又は全部をオゾン発生器230から分岐して送られる様にしたオゾンガスに代えることもできる。第二リアクター261からの排オゾンガスは排オゾンガスライン264を経由して排出される。通常、排オゾンガスは、一旦オゾン分解触媒などで処理してから大気中に放出する。

【0052】第二リアクターからの処理水は、分岐ライン266を有する第二リアクター処理水排出ライン268を経由して排出されるが、その途中に取り付けられて

いるもう一本のORPモニター280によりORP信号281が発信され、このORP信号281を入力されたORPコントローラ282から発信された出力信号283が過酸化水素供給ポンプ284に送られ、第二リアクター内のORPが所定値となるように、過酸化水素供給ライン285を経由して送られる過酸化水素の供給速度が制御される。

【0053】また、分岐ライン266に流れ込んだ第二リアクター処理水は、そのTOC濃度を測定するためにTOC計267に送られる。TOC計267からの第二リアクター処理水のTOC信号220はTOCコントローラ（TOC制御器）221に入力され、TOCコントローラ221からの出力信号222はオゾン発生器230に送られ、第二リアクター処理水のTOC濃度が所定値となるようにオゾン発生量（通常はオゾン濃度）を制御する。ここでは、オゾン供給量の制御にTOC濃度を用いているが、分解対象物によって、他の入力信号を使ってもよい。例えば、分解対象物が水中のフミン質の場合、250～265nm（好ましくは254nm又は260nm）の波長の紫外光（UV）での吸光度を使ったり、分解対象物が他の特定の有機物の場合、その有機物に特有なUV吸収波長での吸光度などを使ったりすることもできる。

【0054】第二リアクター処理水の大部分は、第二リアクター処理水ライン268を経由して活性炭塔270により水中の残留酸化剤（オゾン及び過酸化水素）を除去してから、イオン除去機構271でイオン成分、特に有機酸成分を除去し、最終処理水ライン272から最終処理水（この装置での最終処理水と言う意味であって、超純水製造等に用いる時は、更に処理されることは当然のことである）が得られる。勿論、目的によってはイオン除去機構271が必要でないことがある。また、イオン除去機構を省いた場合でも活性炭塔270を設けることがあるが、この場合、活性炭塔としては生物膜反応槽（活性炭の表面に微生物を着生させて生物膜を形成させた反応槽）を用いることが多い。

【0055】さらに、上述の実施の形態は、TOC成分除去について二段の反応槽による処理になっているが、必要に応じて三段以上の反応槽による処理を行うこともできる。

【0056】

【実施例】以下、実施例により本発明を具体的に説明するが、本発明が実施例に限定されるもので無いことは言うまでもない。

【0057】図1に実施例で用いた装置を示す。30リットルのリアクター（反応槽）101は、原水としてのTOC成分含有水を処理し、過酸化水素とオゾンで原水中的のTOC成分を酸化分解する。リアクター101には原水ポンプ140により原水ライン141から原水が送水される。リアクター101からの処理水の一部はTO

C計120でTOC値を計測され、このTOC値に基づきPID制御器121からオゾン発生器制御用信号122が送信され、オゾン発生器130の制御を行うと共に、処理水の他の一部はORPモニター160でORP、溶存オゾンモニター161で溶存オゾン濃度、pHモニター170でpHを測定される。なお、実際の装置ではORPモニターと溶存オゾンモニターの一方を備えれば充分である。ORP又は溶存オゾン濃度の測定値に基づきPID制御器162から過酸化水素ポンプ制御用信号163が発信され、過酸化水素ポンプ150の制御を行う。オゾン発生器130で生じたオゾン化ガスは、オゾン化ガスライン131を通じてリアクター101に注入される。実施例と比較例では、リアクター101におけるオゾン溶解はディフューザー（散気板）を通じて行ったが、エジェクター（ejector）やラインミキサー（in-line mixer）等の他の手段を用いることもできる。過酸化水素供給ポンプ150により過酸化水素供給ライン151を通じて過酸化水素がリアクター101に供給される。また、pHの測定値に基づきPID制御器171からpH調整剤注入ポンプ制御用信号172が発信され、pH調整剤注入ポンプ173の制御を行い、必要に応じてpH調整剤注入ライン174を通じてpH調整剤がリアクター101に注入される。リアクター101からの処理水の他の大部分は、処理水ライン110を通じて活性炭塔111に送水され、ここで残存する酸化剤（過酸化水素、オゾン）は分解され、活性炭処理された処理水は、イオン交換樹脂塔112に送水され、ここでイオン交換により有機酸等を除去され、イオン交換後の処理水としてイオン交換処理水ライン113に流出して来る。なお、133は、リアクター排ガス排出管である。

【0058】実施例1

図1に示す装置において、リアクター101に20L/hrの流速且つ1.8hrの水理学的滞留時間で、各種のTOC成分含有水を原水として原水ポンプ140により原水ライン141を経由して通水しながら、オゾン発生器130で無声放電により発生させたオゾン化ガスをオゾン/TOC濃度比=20~30/1でオゾン化ガスライン131を経由してリアクター101に送りその下部に設置した図示しない散気板により原水中に溶解させ、また、過酸化水素供給ポンプ150により過酸化水素供給ライン151を経由して過酸化水素を連続的にリアクター101に供給した。各TOC成分含有水中のTOC源はIPA（イソプロピルアルコール）、DMSO（ジメチルスルホキシド）又はNMP（N-メチルピロリドン）で、超純水にこのようなTOC源をTOC濃度が7mg/Lとなるように溶解し、TOC成分含有水を調製したものである。図1の装置においては、リアクター101でヒドロキシルラジカルにより処理された後の処理水のTOC値をシーバス810型TOC計〔シーバ

ス社（米国）製〕120によりオンラインで測定し、TOC計120からの測定信号をPID制御器121に送り、オゾン発生量を所定値に制御することができる構成となっているが、本実施例の各実験の場合、原水のTOC値が一定であるため、オゾン発生量を一定にした。また、図1の装置においては、リアクター101でヒドロキシルラジカルにより処理された後の処理水の溶存オゾン濃度及びORP値をそれぞれ溶存オゾンモニター161及びORPモニター160でオンラインで測定し、溶存オゾンモニター160又はORPモニター161からの測定信号をPID制御器162に送り、過酸化水素供給用のポンプ150の出力を溶存オゾン濃度又はORP値が所定範囲になるように制御することができる構成となっているが、本実施例の各実験の場合、供給過酸化水素量と水中に吸収されたオゾン量の比率関係を検討の対象としたため、過酸化水素の供給量を段階的に変えて実験を行った。リアクター101内の水のpHは7.0前後に一定に維持された。リアクター101からの処理水は活性炭塔111の活性炭で酸化剤（過酸化水素とオゾン）を分解後、イオン交換樹脂塔112内のイオン交換樹脂（H形の強酸性陽イオン交換樹脂とOH形の強塩基性陰イオン交換樹脂とを1:1の容量比で混合した超純水用「アンバーライトESG-1」〔オルガノ株式会社販売〕を用いた）によりイオン交換し、イオン状有機物を除去した。各実験の結果を図2と図3に纏めた。

【0059】図2は、IPA含有水を原水として処理した場合の供給過酸化水素/原水中に吸収されたオゾンの重量比（以下、「 H_2O_2/O_3 重量比」と言う）と処理水の溶存オゾン濃度（溶存オゾンモニター161で測定）、過酸化水素濃度（サンプリングした処理水にフェノールフタリンを加え、比色法〔分光光度法〕を利用した比色分析〔フェノールフタリン法〕により求めた）及びORP（ORPモニター160で測定）の関係を示している。図2において、○は溶存オゾン濃度を表し、▲は過酸化水素濃度を表し、●はORPを表す。図2から分かるように、 H_2O_2/O_3 重量比が0.15近辺において処理水の溶存オゾン濃度とORPの変曲点が現れた。詰まり、この変曲点の前後で、 H_2O_2/O_3 重量比の僅か約0.04の変化で処理水のOPRは約200mV~900mVの範囲に渡って急激に変化し、また、処理水の溶存オゾン濃度も約1mg/L~3mg/Lの範囲に渡って急激に変化した。一方、処理水中に残存する過酸化水素濃度の変曲点は明瞭では無かったが、 H_2O_2/O_3 重量比が0.3付近から、 H_2O_2/O_3 重量比の上昇につれて著しく過酸化水素濃度が上昇した。DMSO含有水とNMP含有水を原水として処理した場合も、IPA含有水を処理した場合と多少の違いがあるものの、ほぼ同じ傾向を示した。

【0060】図3は、IPA含有水を原水として処理した場合の H_2O_2/O_3 重量比と処理水のTOC濃度/

原水のTOC濃度の比(TOC成分残留率を表し、以下、「TOC/TOC₀濃度比」と言う)の関係を示している。図3から明らかなように、H₂O₂/O₃重量比が0.15近辺においてTOC/TOC₀濃度比の変曲点が現れ、また、H₂O₂/O₃重量比が0.15から過酸化水素の供給量を大きくしてもTOC/TOC₀濃度比は殆ど変わらず、TOC成分の除去には殆ど効果が無いことが分かった。一方、図2から明らかなように、H₂O₂/O₃重量比が0.3付近から残留過酸化水素濃度は著しく増加したため、H₂O₂/O₃重量比が0.1~0.25の範囲内になるように過酸化水素供給量を設定するのが好ましいことが分かる。DMSO含有水とNMP含有水を原水として処理した場合もIPA含有水を処理した場合と多少の違いがあるものの、ほぼ同じ傾向を示し、H₂O₂/O₃重量比=0.1~0.25の範囲内になるように過酸化水素供給量を設定するのが好ましいことが分かった。

【0061】

【発明の効果】本発明によれば、過酸化水素供給量の有効な制御手段としてORPモニター、溶存オゾンモニター又は過酸化水素モニターを用いることにより、過酸化水素供給量とオゾン供給量(水中に吸収されたオゾン量)の所望の比率を維持しつつTOC成分含有水からTOC成分を効率的に除去することを可能とする。

【0062】オゾン/過酸化水素法による複数の反応槽を用いて多段にTOC成分の分解除去を行う際には、第1段の反応槽での処理水のpH値のみを測定し、これにより必要に応じて第1段の反応槽でpH調整剤により中性付近に制御すれば良く、そうすれば、第2段(以降)の反応槽では、有機酸の分解と生成が起こるために中性付近のpH値に維持されるので、特にpH調整のための制御は必要ない。

【図面の簡単な説明】

【図1】図1は、実施例で用いたTOC成分除去装置の構成を示すシステムフロー図である。

【図2】図2は、IPA含有水を原水として処理した場合の供給過酸化水素/原水中に吸収されたオゾンの重量比(H₂O₂/O₃重量比)と処理水の溶存オゾン濃度、過酸化水素濃度及びORPとの関係を示すグラフ図である。

【図3】図3は、IPA含有水を原水として処理した場合の供給過酸化水素/原水中に吸収されたオゾンの重量比(H₂O₂/O₃重量比)と処理水のTOC濃度/原

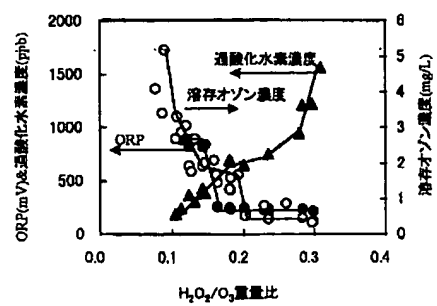
水のTOC濃度の比(TOC/TOC₀濃度比)との関係を示すグラフ図である。

【図4】図4は、本発明の好ましい実施の形態(II)を実施するためのTOC成分除去装置の一例を示すシステムフロー図である。

【符号の説明】

- 101 リアクター
- 110 処理水ライン
- 111、270 活性炭塔
- 112 イオン交換樹脂塔
- 113 イオン交換処理水ライン
- 120、267 TOC計
- 121、162、171 PID制御器
- 122、222 オゾン発生器制御用信号(出力信号)
- 130、230 オゾン発生器
- 131、231 オゾン化ガスライン
- 133、233、264 排オゾンガスライン
- 140 原水ポンプ
- 141、205 原水ライン
- 150、253、284 過酸化水素供給ポンプ
- 151、254、285 過酸化水素供給ライン
- 160、204、280 ORPモニター
- 161 溶存オゾンモニター
- 163、252、283 過酸化水素ポンプ制御用信号(出力信号)
- 170、203 pHモニター
- 172、242 pH調整剤注入ポンプ制御用信号(出力信号)
- 173、243 pH調整剤注入ポンプ
- 174 pH調整剤注入ライン
- 201 第一リアクター
- 202 第一リアクター処理水ライン
- 241 pHコントローラ
- 251、282 ORPコントローラ
- 261 第二リアクター
- 262 循環ポンプ
- 263 循環ライン
- 265 エジェクター
- 266 分岐ライン
- 268 第二リアクター処理水排出ライン
- 271 イオン除去機構
- 272 最終処理水ライン

【図2】



【図4】

